

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-227091

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00		A
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06		M
35/02		35/02		J
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00		H
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y	
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願平10-46378	(71)出願人	000228198	
(22)出願日	平成10年(1998) 2月13日		エヌ・イーケムキャット株式会社	
			東京都港区浜松町2丁目4番1号	
		(71)出願人	591085123	
			日本金属工業株式会社	
			東京都新宿区西新宿2丁目1番1号	
		(72)発明者	永田 誠	
			千葉県市川市中国分3-11-1	メゾン・
			ド・グレース203号	
		(72)発明者	佐々木 雅啓	
			神奈川県相模原市大山町1番3号	日本金
			属工業株式会社内	
		(74)代理人	弁理士 小野 信夫	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒担持基板の製造法

(57)【要約】

【課題】 光触媒が皮膜中に均一に分散された、高い活性と長い寿命を有する光触媒担持基板を安価に製造する方法を提供する。

【解決手段】 光触媒粒子とポリシラザンを含有する汚れ除去皮膜形成用液を、スプレーコーティングにより基板に塗布し、乾燥、焼成して、その表面および内部に光触媒粒子が分散された皮膜を有する基板を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒作用を有する半導体微粒子およびポリシラザンを含む汚れ除去皮膜形成用液を、スプレーコーティングにより基板に塗布し、次いでこれを硬化させることを特徴とする光触媒担持基板の製造法。

【請求項2】 光触媒作用を有する半導体微粒子が酸化チタンである請求項1に記載の光触媒担持基板の製造法。

【請求項3】 汚れ除去皮膜形成用液中の酸化チタンの粒子径が0.05～1 μm である請求項2に記載の光触媒担持基板の製造法。

【請求項4】 汚れ除去皮膜形成用液中の酸化チタンとポリシラザンの重量比が1：1～10：1である請求項2または3に記載の光触媒担持基板の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、汚れを除去する光触媒が皮膜中に均一に分散された、高い活性と長い寿命を有する光触媒担持基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒作用を有する半導体微粒子（以下、「光触媒粒子」という）、例えば酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫化カドミウム、チタン酸ストロンチウム、硫化モリブデン等を用いて殺菌、悪臭の脱臭、防汚、 CO_2 の還元、 NO_x や SO_x の直接分解、汚染河川や湖沼の清浄化を行うことは既に知られている。

【0003】このような光触媒を用いた汚染物の除去の一例としては、道路の防音壁、ガードレール、標識、信号機、建物の外壁、電話ボックス等（以下、本明細書ではこれらの構造物を「基板」と呼称する）の表面に光触媒を付着させ、ディーゼルエンジン排気ガス中の SO_x （有機溶媒に可溶性の有機物）等の汚れを酸化分解し、セルフクリーニングする方法が挙げられる。

【0004】これらの光触媒を、汚れを除去する基板表面に付着させる方法としては、従来、（1）基板表面に光触媒の前駆体を塗布し、600℃前後で焼き付ける方法、（2）有機バインダを用いて光触媒を基板表面に担持させる方法、（3）基板がプラスチックの場合、光触媒を加熱された基板表面に塗布し、金型で押圧して光触媒を基板表面または表面近傍に埋設する（特開平9-164091号）方法等が採られている。

【0005】しかしながら、（1）の方法は高温で処理するため設備や処理に費用がかかり、基板が大きくなると処理が困難であるという欠点があった。また、（2）の方法は、光触媒作用により、光触媒周辺の有機バインダが分解し、バインダとしての機能を失い、光触媒が基板から脱落するため光触媒としての寿命が短いという問題があった。さらに（3）の方法は、金型が必要となるため設備費が高く、基板が大きくなると処理が困難であ

るという問題があった。

【0006】先に本出願人は、光触媒を基板を担持させる手段として、ポリシラザンをバインダとして用いた汚れ皮膜形成用コーティング液を用い、これを硬化させる方法を見出し、この方法により光触媒を安定に、長く基板に担持させることが可能になることを知って特許出願した（特願平9-205495号）。この方法によれば、ほぼ従来の課題を解消することができるが、得られた皮膜中の光触媒の分散が均一とならず、目的とする効果を十分に得られない場合もあり、その解消が新たな課題となっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、光触媒が皮膜中に均一に分散された、高い活性と長い寿命を有する光触媒担持基板を安価に製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため、光触媒粒子を担持するバインダとしてポリシラザンを用いた汚れ除去皮膜形成用液について鋭意検討したところ、スプレーコーティングの手段によりコーティングして得た皮膜中の光触媒粒子の分散は、他の手段でコーティングして得た皮膜に比べ均一性が極めて高いことを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明は、光触媒作用を有する半導体微粒子およびポリシラザンを含む汚れ除去皮膜形成用液を、スプレーコーティングにより基板に塗布し、次いでこれを硬化させることを特徴とする光触媒担持基板の製造法である。

【0010】

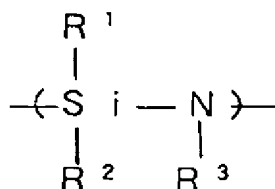
【発明の実施の形態】本発明方法において光触媒担持基板は、後記の光触媒作用を有する半導体微粒子（以下、「光触媒粒子」という）とポリシラザンとを公知方法により混合した除去皮膜形成用液（以下、「コーティング液」という）を基板にスプレーコーティングにより塗布後、この皮膜を硬化させることにより得られる。

【0011】このコーティング液は、種々の方法で塗布可能なものではあるが、光触媒粒子を高い均一性で分散させるためには塗布方法としてスプレーコーティングを用いる必要がある。

【0012】本発明方法のコーティング液の調製に用いられる光触媒粒子としては、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化タングステン（ WO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、硫化亜鉛（ ZnS ）、硫化カドミウム（ CdS ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_2 ）、硫化モリブデン（ MoS_2 ）等の従来知られた光触媒粒子を用いることができる。これらの中では酸化チタンが好ましく用いられる。

【0013】一方、本発明方法のコーティング液に用いられるポリシラザンの例としては、次の一般式

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子；アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基等の珪素又は窒素と結合する基が炭素である

【0014】その他、上記ポリシラザンに珪素アルコキシドを加熱反応させて得られる珪素アルコキシド付加ポリシラザン（特開平5-238827号）、上記ポリシラザンにグリシドールを加熱反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン（特開平6-122852号）、上記ポリシラザンにアルコールを加熱反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン（特開平6-240208号）、上記ポリシラザンにニッケル、チタン、白金、ロジウム等の金属を含む金属カルボン酸塩を反応させて得られる金属カルボン酸塩／ポリシラザン反応生成物（特開平6-299118号）、上記ポリシラザンにアセチルアセトナト錯体（金属としてニッケル、白金、パラジウム、アルミニウム、ロジウム等を含む）を加熱反応させて得られるアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザン（特開平6-306329号）等も使用できる。

【0015】これらのポリシラザンの中でも数平均分子量が300～5000のものをを用いるのが好ましく、数平均分子量が1000～1400のものがさらに好ましく用いられる。

【0016】ポリシラザンは分子量および分子構造に応じて異なる粘度を有する液体または固体であるから、低粘度液体の場合はそのままポリシラザン含有液として使用してよいが、高粘度液体の場合は塗布性を向上させるため、キシレン（*o*-キシレンまたは*m*-キシレン）、シクロヘキサン、シクロヘキセン等の炭化水素系溶剤、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤等の各種有機溶剤で希釈して溶液として使用するのが好ましい。固体の場合はそのままでは使用できないので有機溶剤に溶解して溶液として使用する。

【0017】上記のポリシラザン溶液と光触媒粒子を混合してコーティング液を得るには、ポリシラザン溶液に直接、光触媒粒子を配合し、混合しても良いが、コーティング液中に光触媒粒子をより均一に分散させるために、ポリシラザン溶液とは別に、キシレン等の各種有機

溶剤に分散剤を混合し、それに光触媒粒子を混合した粒子分散液を調製し、しかる後にポリシラザン溶液と粒子分散液を混合してコーティング液とするのが好ましい。

この粒子分散液は、有機溶剤に分散剤および光触媒粒子を添加し、0.5～10時間、好ましくは1～5時間混合することにより調製できる。

【0018】粒子分散液の調製に用いる分散剤に特に制限はなく、用いる有機溶剤に可溶性で硬化処理により二酸化炭素と水を生成して消散し、硬化処理生成物に悪影響を及ぼさない有機高分子化合物であれば如何なるものでも使用することができる。市販の分散剤の例としては、例えばゼネカ社製ソルスパス#3000、#9000、#17000が挙げられ、好ましくは#9000、#17000が使用される。この分散剤の量は、光触媒粒子重量に対して5～50重量%が好ましく、10～30重量%がさらに好ましい。

【0019】なお、調製された粒子分散液中の光触媒粒子の粒子径は0.05～1μmにするのが好ましく、0.1～0.4μmにするのがさらに好ましい。粒子径が0.05μmより小さいと、光触媒粒子が硬化処理後の皮膜中に埋没し易く、触媒活性が低下する。また、粒子径が1μmより大きいと、光触媒粒子が粒子分散液中で沈降し易く、良好な分散性が得られ難い。

【0020】ポリシラザン溶液と粒子分散液の混合比は、コーティング液中の光触媒粒子とポリシラザン（固形分）の重量比が1：1～10：1になるようにするのが好ましく、1：1～5：1になるようにするのがさらに好ましい。この重量比が1：1より低いと、光触媒粒子が硬化処理後の皮膜中に埋没し易く、触媒活性が低下する。重量比が10：1より高いと、バインダとなるポリシラザン分解生成物の皮膜が相対的に薄くなり、基板への密着性が低下する。

【0021】次に、光触媒担持基板の製造法について、塗布方法を中心に説明する。本発明方法が適用される基板は、その材質、材料については特に制約はなく、金属、ガラス、セラミックス、プラスチックを用途に応じて適宜選択すればよい。基板の例としては、汚れ易い環境下で使用される板、成形体、構造物等が挙げられ、具体的には道路の防音壁、ガードレール、道路標識、信号機、建物の外壁、電話ボックス、水浄化設備等に用いられる基板が挙げられる。

【0022】コーティング液を基板に塗布するに先立って、基板表面を清浄にすることが好ましい。この清浄化処理は、市販の中性洗剤で脱脂した後、純水等で洗浄し、80～100℃で20～60分乾燥すればよい。あるいは、アルコール、キシレン等の有機溶剤で洗浄し、室温または60～120℃で5～30分乾燥してもよい。

【0023】次いで、清浄化された基板に上記のコーティング液をスプレーコーティングする。本発明方法で

用いられるスプレーコーティング法として、例えば1流体法と2流体法が挙げられる。

【0024】このうち1流体法は、噴射手段としてスプレーガンを用意し、コーティング液が封入された密閉容器A（大きさは例えば1〜5リットルで、コーティング液は下記容器Bから導入された窒素ガスの雰囲気中で存在する）と、圧縮窒素ガスが封入された密閉容器Bとを有するスプレーコーティング装置を用い、容器A内に容器Bから加圧された窒素ガスを導入することにより、スプレーガンからコーティング液をスプレーする方法である。

【0025】また2流体法は、コーティング液が封入された密閉容器A'（コーティング液は1流体法と同様、窒素ガスの雰囲気中で存在する）と、噴射手段としてのスプレーガンと、容器A'からスプレーガンに前記コーティング液を供給するポンプと、圧縮窒素ガスが封入された密閉容器B'とを有するスプレーコーティング装置を用い、容器A'内のコーティング液をポンプによりスプレーガンに導入すると同時に、容器B'内の加圧された窒素ガスをスプレーガンに導入することによりスプレーガンからコーティング液をスプレーする方法である。

【0026】本発明方法において、スプレーコーティング法は上記の1流体法または2流体法に限定されるものでなく、コーティング液が良好に分散してスプレーできる装置であれば如何なるものでもよい。塗布に用いるスプレーガンの操作は手動でもよいし、ロボットを使って自動化された方法を用いてもよいが、自動化された方法を用いると再現性の優れたスプレーコーティングができる。さらに、スプレーガンと基板との間に電圧を印加する、所謂静電スプレーコーティングを行えば塗着効率を高めることができる。

【0027】なお、上記のスプレーコーティングは、所望する触媒活性や寿命に応じて定めることができ、1回でもよいし、また2回以上行ってもよい。

【0028】かくしてコーティング液が塗布された基板は、さらに乾燥し、硬化処理される。乾燥は80〜120℃で10〜60分行えばよい。硬化処理条件は用いられる基板材料に応じて適宜選択することができる。例えば空気中室温で1〜3日放置するか、空気中100〜250℃で焼成すればよい。あるいは、湿潤空気中90〜120℃で3〜5時間加熱してもよい。

【0029】このようにして、コーティング液中のポリシラザンは空気中での焼成による酸化や湿潤空気中での加熱による加水分解、室温放置による酸化と加水分解により硬化し、その表面および内部に光触媒粒子が分散しているSi-O系またはSi-N-O系セラミックスの緻密な皮膜となる。この皮膜は耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れており基板との密着性が高い。また、皮膜がセラミックスであるため光触媒によって分解され劣化することもない。従って、光触媒として永続的に使用でき

る。

【0030】本発明の製造法で得られた光触媒担持基板は、基板上に光触媒粒子が良好に分散されているうえ、皮膜が耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れており基板との密着性が高いため、光触媒の活性が長期間維持され、かつ基板の寿命が長い。この光触媒担持基板は、例えば道路の防音壁、ガードレール、道路標識、信号機、建物の外壁、電話ボックス、水浄化設備等の形態で効果的に適用される。

【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】実施例 1

(1) 酸化チタン分散液の調製

酸化チタン（日本アエロジル社製アエロジルP-25）

10g、分散剤（ゼネカ社製ソルスパス#17000）1.8gおよびm-キシレン 88.2gをボールミルで4時間混合し、酸化チタン分散液aを調製した。分散液aの酸化チタンの粒子径は0.1μmであった。

別に、前記と同じ材料をボールミルで1.5時間混合し、酸化チタン分散液bを調製した。分散液bの酸化チタンの粒子径は0.2μmであった。

【0033】(2) コーティング液の調製

20重量%ポリシラザン（東燃製N-L114、数平均分子量900）のm-キシレン溶液 30gに(1)で得た分散液a、分散液bをそれぞれ60g混合し、2種類のコーティング液a-1およびb-1を得た。コーティング液a-1、b-1のいずれも酸化チタン：ポリシラザン（固形分）の重量比は1：1であった。

【0034】(3) 基板への皮膜形成

50×50×1mmのステンレス製板をキシレンで洗浄し、80℃で10分乾燥した。この板の片面全面に(2)で得たコーティング液a-1、b-1をそれぞれ、アネスト岩田（株）製ハンドスプレーHP-E1を用いる2流体法スプレーコーティングにより、窒素ガス圧力2k g/cm²で塗布した。次に、塗布された基板を100℃で10分乾燥した後、空気中250℃で1.5時間焼成し、その表面および内部に酸化チタンが分散された皮膜が形成された基板A-1およびB-1を得た。

【0035】実施例 2

実施例1(2)において、20重量%ポリシラザンのm-キシレン溶液を20g、分散液a、分散液bをそれぞれ80g混合してコーティング液a-2、b-2とした以外は実施例1と同様にして基板A-2およびB-2を得た。コーティング液a-2、b-2のいずれも酸化チタン：ポリシラザン（固形分）の重量比は2：1であった。

【0036】実施例 3

実施例1(2)において、20重量%ポリシラザンのm

ーキシレン溶液を10g、分散液a、分散液bをそれぞれ60g混合してコーティング液a-3、b-3とした以外は実施例1と同様にして基板A-3およびB-3を得た。コーティング液a-3、b-3のいずれも酸化チタン：ポリシラザン（固形分）の重量比は3：1であった。

【0037】実施例 4

実施例1（2）において、20重量%ポリシラザンのm-キシレン溶液を10g、分散液a、分散液bをそれぞれ80g混合してコーティング液a-4、b-4とした以外は実施例1と同様にして基板A-4およびB-4を得た。コーティング液a-4、b-4のいずれも酸化チタン：ポリシラザン（固形分）の重量比は4：1であった。

【0038】比較例 1～4

*

$$0.5 - \text{残留油重量 (g)}$$

$$\text{油分解率 (\%)} = \frac{\text{0.5 (g)}}{\text{0.5 (g)}} \times 100$$

結果を表1に示す。

※【表1】

【0040】

※20

	酸化チタン： ポリシラザン (重量比)	酸化チタン粒子径 (μm)			
		0.1		0.2	
		24hr	72hr	24hr	72hr
実施例1	1：1	23.2	44.9	42.9	77.6
比較例1	1：1	20.4	32.1	12.8	36.2
実施例2	2：1	38.3	87.2	72.3	91.5
比較例2	2：1	15.1	49.1	40.0	76.0
実施例3	3：1	44.9	87.8	54.7	86.8
比較例3	3：1	39.2	49.1	44.2	74.8
実施例4	4：1	51.1	91.5	66.0	84.0
比較例4	4：1	36.0	58.0	43.7	63.6

【0041】この結果から明らかなように、本発明の製造法により得られた光触媒担持基板は、スピンコーティングで塗布された比較例の基板に比較して油分解率が高く、優れた光触媒能を有することが示された。

【0042】

【発明の効果】スプレーコーティングで塗布する本発明の製造法によれば、光触媒粒子が皮膜中に良好に分散★40

★れているため、得られた基板の光触媒活性が高く、活性が長期間維持される利点を有する。さらに、ポリシラザン類は硬化処理すると基板への密着性の優れた緻密なセラミックスの皮膜となるため、光触媒が基板から脱落することなく寿命の長い光触媒担持基板が得られる。
以 上

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C09D 183/16

識別記号

F I

C09D 183/16

(72)発明者 白江 克則

神奈川県相模原市大山町1番3号 日本金
属工業株式会社内

(72)発明者 今井 大輔

神奈川県相模原市大山町1番3号 日本金
属工業株式会社内

PAT-NO: JP411227091A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11227091 A
TITLE: MANUFACTURE OF PHOTOCATALYST
CARRYING BASE PLATE
PUBN-DATE: August 24, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAGATA, MAKOTO	N/A
SASAKI, MASAHIRO	N/A
SHIRAE, KATSUNORI	N/A
IMAI, DAISUKE	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NE CHEMCAT CORP	N/A
NIPPON METAL IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10046378
APPL-DATE: February 13, 1998

INT-CL (IPC): B32B009/00 , B01J021/06 ,
B01J035/02 , B05D005/00 ,
B05D007/24 , C09D183/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low cost method for manufacturing a photocatalyst carrying

base plate containing a photocatalyst uniformly dispersed in a film and having a high activity and a long lifetime.

SOLUTION: The method for manufacturing a photocatalyst carrying base plate comprises the steps of coating the plate with a dirt removing film forming liquid containing semiconductor fine particles having a photocatalytic action and a polysilazane by spray coating, then curing it. In this case, the particles having the photocatalytic action are a titanium oxide. A particle size of the titanium oxide in the liquid is preferably 0.05 to 1

COPYRIGHT: (C)1999,JPO